

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-310419

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

C08K 3/22

C08K 7/18

(21)Application number : 04-114986

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 07.05.1992

(72)Inventor : OGAWA JUN

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE AND SPHERICAL CORUNDUM PARTICLE-COMPOUNDED COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the method for producing spherical corundum particles having no cutting edge, and to improve the quality of a high heat-conductive rubber.plastic composition by compounding the spherical corundum particles.

CONSTITUTION: The ground product of electromelted alumina is mixed with a halide compound and a boron compound and furthermore with aluminum hydroxide in an amount of 100-300wt.% (converted into alumina) based on the electromelted alumina, subjected to a heating treatment at 1000° C to 1550° C, and subsequently crashed to produce the spherical corundum particles having the maximum single particle diameter of $\leq 35\mu\text{m}$, an average particle diameter of 5-15 μm and not having a cutting edge. The addition of the spherical corundum particles to a rubber.plastic composition in a weight ratio of 80-92% permits to reduce the precipitative separation of a liquid high heat-conductive rubber.plastic composition on its storage and to improve the adhesivity of a sheet-like rubber.plastic composition, etc.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a grinding article of fused alumina and/or sintered alumina, a halogenated compound, In a manufacturing method of spherical corundum particles which add one sort in a boron compound and hydrated alumina, or two sorts or more, are heat-treated at temperature of 1000-1550 **, and are subsequently cracked, A manufacturing method of spherical corundum particles, wherein a hydrated alumina addition to fused alumina and/or sintered alumina is 100 - 300wt% in an alumina reduced property.

[Claim 2]A high-heat-conductivity rubber plastic composition which are 35 micrometers or less in overall diameter, and 5-15 micrometers in mean particle diameter in a single particle, and is the shape which does not have cutting edge, and is characterized by containing the spherical

corundum particles according to claim 1 80 to 92% by a weight ratio.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the rubber plastic composition of the high heat conductivity and hypoviscosity which used the manufacturing method of spherical corundum particles, and said spherical corundum particle, and a low-thermal expansion coefficient.

[0002]

[Description of the Prior Art]Alumina, especially corundum (alpha alumina) in which thermal conductivity was excellent as increase and a bulking agent of that attract attention, and the supply demand of the insulating material of a rubber plastic system where electronic parts followed on forming miniaturization high capacity in recent years and which was excellent in heat dissipation nature is used instead of fused silica or crystalline silica. On the other hand, corundum particles have large Mohs hardness, and when carrying out the fabricating operation of the composite material filled up with the alumina particle when carrying out mixed filling to a plastic, or rubber and other materials, damaging kneading and a forming apparatus remarkably is known. If it is going to use especially the grinding article of fused alumina or sintered alumina well known as corundum particles as a bulking agent of the resin seal material of electronic parts, such as IC, LSI, and VLSI, There is a possibility that grinding or wear may damage a bonding wire and a semiconductor device violently for the sharp cutting edge. Also not only in said object for resin seal materials but in the use which fills up resin for electric insulation and the engineering plastics for structural materials of electronic parts with alumina widely, and improves thermal conductivity, abrasion resistance, etc., this fault may become a serious obstacle.

[0003]Then, in the grinding article of fused alumina or sintered alumina manufactured by the publicly known method, aluminium hydroxide as a balling-up accelerator by 5-100wt% (rate over alumina conversion, fused alumina, or sintered alumina) independent. Or carry out concomitant use addition and other drugs publicly known as a crystal accelerator of alumina are heat-treated at the temperature of 1000-1550 **, Subsequently, it is characterized by cracking and the method of manufacturing the corundum particles to which the shape which does not have the cutting edge in which the mean particle diameter by a sedimentation method does not exceed 5-35 micrometers, and the diameter of grain of maximum size does not exceed 150 micrometers spheroidized is proposed.(JP,62-191420,A)

The high-heat-conductivity rubber plastic composition which contains the spherical corundum particles proposed by JP,62-191420,A used for said various application in the range of 80 to 92% of a weight ratio is proposed. (JP,63-20340,A)

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the high-heat-conductivity rubber plastic composition which blended said spherical corundum, since there is a problem which is in

following **, **, and **, further highly efficient-ization is called for. It is indicated to JP,62-191420,A, and when the spherical corundum particles which are the shape in which the diameter of grain of maximum size does not have 150 micrometers or less, and mean particle diameter does not have 5-35 micrometers and cutting edge are used, it has not come to solve these various problems. Each of these problems originates in the particle size distribution of spherical corundum particles greatly, and if especially a not less than 30-micrometer particle exists, it will be easy to generate them. Therefore, since the maximum droplet size of coarse grain shall be 30 micrometers or less, it is possible to adopt the method of cutting coarse grain by the pneumatic elutriation machine or a vibration screen, but. In the rubber plastic composition (henceforth a liquid rubber plastic composition) which was rich in mobility, there is a problem that the viscosity of a constituent becomes high easily or the flowability represented with the object for resin seal agents by spiral flow falls.

[0005]** In a liquefied rubber plastic composition, since the sedimentation under storage until it uses it after the end of manufacture is large, the re-stirring processing before use becomes indispensable. Therefore, it is easy to sediment, although viscosity is low, there is little sedimentation under storage until workability is good and uses it after the end of manufacture, the equalization work by re-churning before use can be omitted and the thing excellent in workability is called for.

** In the sheet-shaped constituent used as an electrical insulation material, in order to improve heat dissipation nature conventionally, it has thin-film-ized from several millimeters to about 0.5 mm, therefore adhesion deteriorates, and heat dissipation nature falls. Surface smooth nature is excellent, adhesion with a semiconductor device is good and the thing excellent in heat dissipation nature is called for.

** In the constituent for insulating sealing materials of the semiconductor, it is easy to damage wiring at the time of shaping, and has become, and what it does not produce easily is called for as high integration progresses conventionally and wiring becomes fine. Therefore, there is a technical problem of this invention in providing the high-heat-conductivity rubber plastic composition which blended these spherical corundum particles with the manufacturing method of the spherical corundum particles which can solve the aforementioned various requests.

[0006]

[Means for Solving the Problem]As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned actual condition, this invention persons find out that it can solve by improving a manufacturing method of spherical corundum particles, and came to complete this invention. A gist of this invention in a grinding article of (1) fused alumina and/or sintered alumina Namely, a halogenated compound, In a manufacturing method of spherical corundum particles which add and heat-treat one sort in a boron compound and hydrated alumina, or two sorts or more, and are subsequently cracked, A hydrated alumina addition to fused alumina and/or sintered alumina is a manufacturing method of spherical corundum particles which are an overall diameter of 35 micrometers or less, and the mean particle diameter of 5-15 micrometers in a single particle characterized by being 100 - 300wt% with an alumina reduced property.

(2) It is in a high-heat-conductivity rubber plastic composition which contained spherical corundum particles given in (1) 80 to 92% by a weight ratio further. This invention is explained in full detail below.

[0007]Alumina coarse grain used as a starting material in this invention, Any of fused alumina or sintered alumina which are manufactured by a publicly known method may be sufficient, As for particle size distribution of electromelting or a grinding article of sintered alumina, 5 micrometers does not have mean particle diameter by a sedimentation method, 35 micrometers, it is a thing of the range of 10 micrometers thru/or 25 micrometers preferably, and it is [a diameter of grain of maximum size does not exceed 150 micrometers, but] 74 micrometers or less preferably. When a pitch diameter is 5 micrometers or less, since a thing of particle shape which has roundness in aluminium hydroxide by a publicly known method of adding a crystal growth agent is obtained, it is not necessary to apply this invention. If pitch diameter of not less than 35 micrometers or bigger particles of a raw material than micrometers [150] increases, since reduction of cutting edge of coarse grain becomes insufficient, it is not desirable.

[0008]In order to promote balling-up of coarse grain, it was found out that it is effective to mix and heat-treat hydrated alumina especially aluminium hydroxide, and good particle alumina of alumina gel or thermal reaction nature to fused alumina or sintered alumina beforehand. From an economical viewpoint, Bayer process aluminium hydroxide (gibbsite crystal) is preferred, and a thing with a mean particle diameter [the] of 10 micrometers or less is the optimal. A balling-up accelerator which is depended on this invention person's etc. observation, or is cut acted on coarse-grain alumina synergistically with drugs mentioned later, and a surprising phenomenon of it having been selectively absorbed by sharp irregularity cutting edge, and spheroidizing was accepted. By adding aluminium hydroxide or hydrated alumina like alumina gel especially as a still more nearly secondary effect, the feature that cohesive force of a conglomerate of thermally treated material becomes weak, and a crack to a primary particle becomes easy was accepted.

[0009]Although the optimal addition of this balling-up accelerator changes with particle sizes of a grinding article of fused alumina or sintered alumina, when adding aluminium hydroxide, it is desirable. [100wt% thru/or 300wt% (rate over alumina conversion, fused alumina, and/or sintered alumina) of] At less than 100wt%, since almost all aluminium hydroxide is absorbed by coarse-grain alumina, a ratio of alumina which constitutes a fine grain part is small and particle size distribution is narrow, when it blends with a rubber plastic, the performance is degraded. Since the ratio of separated particle alumina which remains without being absorbed is too large when 300wt% is exceeded, viscosity of a liquid composition is raised or there is an operation which hardens a rubber composition, it is not desirable.

[0010]Independent [publicly known as a crystal growth accelerator of alumina as drugs added at the time of heat treatment]. Or a halogenated compound used together especially NaF, a fluoride like CaF_2 , and/or MgF_2 , Boron compounds, such as Na_3AlF_6 , B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{mNa}_2\text{O}-\text{nB}_2\text{O}_3$, and *****, are good, and concomitant use of fluoride and a boron compound or ***** is especially preferred. Although an addition of drugs changed with holding time in cooking temperature and a furnace, and kinds of heating furnace, it was admitted that effective addition concentration was 0.1 to 4.0 % of the weight to a part for all the alumina. As a kind of heating furnace, a single furnace, a tunnel kiln, and a publicly known means like a rotary kiln may be used, and the purpose of an invention will be attained if cooking temperature is more than temperature which hydrated alumina, such as aluminium hydroxide, adds substantially to alpha-alumina, i.e., about 1150 **.

[0011]Especially desirable heat-treatment temperature requirements are not less than 1350 ** and 1550 ** or less. If it becomes the temperature of not less than 1550 **, cohesive force of a conglomerate will become strong under coexistence of aluminium hydroxide, and a crack to a primary particle will not progress easily. Although it changes with cooking temperature, in order for particle diameter to spheroidize, holding time of 1 hour thru/or about 3 hours is preferably required for holding time of a heating furnace 30 minutes or more. In order that spherical alumina particles manufactured by this method may take a gestalt of a secondary aggregation grain, spherical corundum particles of desired particle size distribution are obtained by a publicly known grinding means, for example, a ball mill, a vibration mill, jet mill, etc. through a short-time crack.

[0012]Spherical alumina obtained by this invention consists of a spherical single particle substantially, and a diameter of grain of maximum size is controlled by 35 micrometers about the particle size distribution. Since it is easy to sediment in a liquid composition at the time of storage, etc. and surface smooth nature is inferior in a sheet-shaped constituent when particles of a size beyond this mixed and a rubber plastic is filled up, it is not desirable from adhesion deteriorating and reducing heat dissipation nature as a result. Mean particle diameter is managed so that it may become the range of 5-15 micrometers. If it exceeds 15 micrometers, since hardness of corundum particles is hard, wear of fabricating-operation machinery of a constituent will become intense, and will enlarge damage to a semiconductor device with a constituent used for insulating encapsulant. On the other hand, since viscosity of a liquid composition becomes high and it becomes difficult to fabricate it in 5 micrometers or less, it is not desirable.

[0013]Now, as object polymer which blends starting spherical corundum particles, Thermoplastic engineering plastics like polyethylene, polypropylene, nylon, polycarbonate, and a polyphenylene

sulfide, Elastomers, such as thermosetting plastic, such as an epoxy resin, unsaturated polyester resin, and phenol resin, and silicone rubber, etc. are suitable. Silicone rubber of an epoxy resin especially used for closure of IC and LSI, for example, phenol novolac type epoxy, cresol novolac type epoxy, silicone resin, or a rectifier-heat-sink use is suitable polymer.

[0014] 80 to 90% of the range of a fill ration of the above-mentioned spherical alumina is desirable at a weight ratio. In less than 80%, it is because the plastic mobility of a compound will run short and shaping will become difficult, if thermal conductivity more than $60 \times 10^{-4} \text{ cal / cm-sec}$, and ** is not obtained but it exceeds 92%. It is free to add fillers other than fire retardant and alumina, lubricant, a release agent, and colorant in a compound in the range which does not spoil main point of this invention.

[0015]

[Example] Next, although an example explains the contents of this invention concretely, this invention is not limited to this.

[EXAMPLE] After carrying out 3058g (alumina equivalent weight ratio, 200wt%) addition of the hydroxylation aluminum (Showa Denko K.K. make H-42M, mean particle diameter of 1 micrometer) of a particle at 1000 g of commercial sintered alumina grinding articles (Showa Denko K.K. make SRW-1500F, mean particle diameter of 10 micrometers) and carrying out addition candle power mixing of the 60 g (weight ratio 2wt% to a part for all the alumina) for anhydrous aluminum fluoride and boric acid further, respectively, it calcinated at 1450 ** for 3 hours, and fired material was obtained. The particle size of the crack thing obtained by cracking this for 30 minutes in a vibration ball mill (ratio 10 of Kawasaki Heavy Industries, Ltd. make SM06 alumina balls and alumina) was measured. Mean particle diameter was 8 micrometers and larger particles than 30 micrometers were 0.03% of the whole. Although shape was observed with the electron microscope photograph, there is no sharp cutting edge and it was spheroidizing. This pulverized powder was mixed at a rate of 500 g to 100 g of silicone oil (KF-96 by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 50cp), and the oil compound (liquid composition) was created. The viscosity of the compound at this time was 35poise as shown in Table 1. Although this compound was removed to glassware and being held at the room temperature on the 20th, sedimentation to the bottom was not accepted.

[0016][Comparative example 1] 510 g (alumina equivalent weight ratio 30wt%) of the same particle aluminium hydroxide as an example is mixed to the same sintered alumina 1000g as an example, It added 27g of the still more nearly same drugs as an example at a time (weight ratio 2wt% to a part for all the alumina), and calcinated and cracked in the similar way, and powder was obtained. The mean particle diameter of this powder was 11 micrometers, and the ratio of a not less than 30-micrometer particle was 2.5%. Although shape was observed with the electron microscope photograph, there is no sharp cutting edge and it was spheroidizing. The obtained powder was made into the silicone oil compound like the example, the viscosity of the compound was measured, and it removed to glassware, and allowed to stand at the room temperature, and days until sedimentation to the bottom occurs were measured. The result is as being shown in Table 1.

[0017][Comparative example 2] Additional grinding of the powder obtained by the comparative example 1 was carried out for 30 minutes at the pan, and powder was obtained. Although mean particle diameter was [a not less than 30-micrometer particle] 0.5% of the whole in 7 micrometers, when shape was observed with the electron microscope photograph, many particles with cutting edge were seen. The obtained powder was made into the silicone oil compound like the example, the viscosity of the compound was measured, and it removed to glassware, and allowed to stand at the room temperature, and days until sedimentation to the bottom occurs were measured. The result is as being shown in Table 1.

[0018][Comparative example 3] It mixed 125g of the same drugs as an example, and 8000 g (alumina equivalent weight ratio 520wt%) of same particle aluminium hydroxide and example at a time to the same sintered alumina 1000g as an example, and calcinated and cracked on the same conditions. Powdered mean particle diameter was 3 micrometers, and a not less than 30-micrometer particle was 0.02% of the whole. The obtained powder was made into the silicone oil compound like the example, the viscosity of the compound was measured, and it removed to

glassware, and allowed to stand at the room temperature, and days until sedimentation to the bottom occurs were measured. The result is as being shown in Table 1.

[0019][Comparative example 4] The powder obtained by the comparative example 1 was operated so that particles through [not less than 30 micrometers of] might be removed for a pneumatic elutriation machine (a turbo KUUSHI fire, the product made from Nissin Engineering), and powder was obtained. The acquisition rate was 78%, the mean particle diameter of the obtained powder was 8 micrometers, and the ratio of a not less than 30-micrometer particle was 0.01% or less. The obtained powder was made into the silicone oil compound like the example, the viscosity of the compound was measured, and it removed to glassware, and allowed to stand at the room temperature, and days until sedimentation to the bottom occurs were measured. The result is as being shown in Table 1.

[0020]

[Table 1]

	コンパウンド粘度 (p o i s e)	沈降が発生するまでの日数
実施例	3 5	2 0 日以上
比較例 1	3 2	4 日
比較例 2	1 0 5	9 日
比較例 3	2 5 0	2 0 日以上
比較例 4	1 8 0	2 0 日以上

[0021]

[Effect of the Invention]As mentioned above, by blending the spherical corundum particles of this invention so that clearly, the rubber plastic composition which was excellent in practicality much more was obtained — the sedimentation problem of a liquefied rubber plastic composition and the heat dissipation nature fall problem of a thin sheet-shaped rubber plastic composition are solved.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310419

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 F 7/02	D	9040-4G		
C 0 8 K 3/22	K A E	7242-4J		
7/18	K C L	7242-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-114986

(22)出願日 平成4年(1992)5月7日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 小川 順

神奈川県横浜市神奈川区恵比須町8番地

昭和電工株式会社横浜工場内

(74)代理人 弁理士 寺田 寛

(54)【発明の名称】 球状コランダム粒子の製造方法及び球状コランダム粒子配合組成物

(57)【要約】

【目的】 カuttingエッジを有しない球状コランダム粒子の製造方法を改良し、それを配合することにより高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物の品質向上を図る。

【構成】 電融アルミナの粉碎品にハロゲン化合物および硼素化合物と共に水酸化アルミニウムを電融アルミナに対する水酸化アルミニウム添加量がアルミナ換算値で100~300wt%添加し、1000℃~1550℃で加熱処理し、次いで解砕して、単一粒子で最大径35μm以下、平均粒子径5~15μmであるCuttingエッジを有しない球状コランダム粒子を製造する。さらに前記球状コランダム粒子を重量比で80~92%配合することにより、液状高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物の保管時の沈降分離性の低減、シート状ゴム・プラスチック組成物の密着性向上等を図る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電融アルミナおよび／または焼結アルミナの粉碎品に、ハロゲン化合物、硼素化合物、およびアルミナ水和物のうちの1種または2種以上を添加し、温度1000～1550℃において加熱処理し、次いで解砕する球状コランダム粒子の製造方法において、電融アルミナおよび／または焼結アルミナに対するアルミナ水和物添加量がアルミナ換算値で100～300wt%であることを特徴とする球状コランダム粒子の製造方法。

【請求項2】 単一粒子で最大径35μm以下、平均粒子径5～15μmであり、カッティングエッジを有しない形状であり、かつ請求項1記載の球状コランダム粒子を、重量比で80～92%含有することを特徴とする高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は球状コランダム粒子の製造方法と前記球状コランダム粒子を用いた高熱伝導性、低粘度および低熱膨脹率のゴム・プラスチック組成物とに関する。

【0002】

【従来の技術】近年電子部品が小型化高容量化するに伴って放熱性の優れたゴム・プラスチック系の絶縁材料の供給要求が増し、その充填剤として熱伝導性が優れたアルミナ特にコランダム(αアルミナ)が注目され、溶融シリカまたは結晶性シリカに代わって使用されている。一方、コランダム粒子はモース硬度が大きく、プラスチックやゴムその他の材料に混合充填する際にまたはアルミナ粒子を充填した複合材料を成形加工する際に、混練・成形加工装置を著しく損傷することが知られている。特にIC、LSI、VLSI等の電子部品の樹脂封止材料の充填剤として、コランダム粒子として良く知られている電融アルミナまたは焼結アルミナの粉碎品を利用しようとする、その鋭いカッティングエッジのため研削または摩耗が激しく且つボンディングワイヤや半導体素子を損傷する恐れがある。かかる欠点は前記樹脂封止材料用に限らず、広く電子部品の電気絶縁用樹脂や構造材料用エンジニアリングプラスチックにアルミナを充填し熱伝導率と耐摩耗性等を改良する用途においても大きな障害となる可能性がある。

【0003】そこで公知の方法で製造された電融アルミナまたは焼結アルミナの粉碎品に、球状化促進剤として水酸化アルミニウムを5～100wt%(アルミナ換算、電融アルミナまたは焼結アルミナに対する割合)単独で、またはアルミナの結晶促進剤として公知の他の薬剤を併用添加し、1000～1550℃の温度において加熱処理し、次いで解砕することを特徴とし、沈降法による平均粒子径は5～35μm、最大粒子径は150μmを超えないカッティングエッジを有しない形状が球状化したコランダム粒子を製造する方法が提案されてい

る。(特開昭62-191420)

また前記各種用途に利用する特開昭62-191420に提案されている球状コランダム粒子を重量比80～92%の範囲で含有する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が提案されている。(特開昭63-20340)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記球状コランダムを配合した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物においては、下記の①、②および③にあるような問題点があるため、一段の高性能化が求められている。特開昭62-191420号公報に記載されており、最大粒子径は150μm以下、平均粒子径は5～35μm、カッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子を用いた場合は、これらの種々の問題点を解決するに到っていない。これらの問題点はいずれも球状コランダム粒子の粒度分布に大きく起因し、特に30μm以上の粒子が存在すると発生し易い。したがって、粗粒の最大粒径を30μm以下にするため風力分級機または振動篩によって粗粒をカットする方法を採用することは可能であるが、流動性に富んだゴム・プラスチック組成物(以下液状ゴム・プラスチック組成物という)では組成物の粘度が高くなり易い、または樹脂封止剤用ではスパイラルフローに代表される流動特性が低下するという問題点がある。

【0005】①液状のゴム・プラスチック組成物では、製造終了後から使用するまでの保管中における沈降分離が大きい為、使用前での再攪拌処理が必須となる。したがって粘度が低く、作業性が良く、製造終了後から使用するまでの保管中における沈降分離が少なく使用前の再攪拌による均一化作業が省略出来、作業性に優れたものが求められているが、沈降分離しやすい。

②電気絶縁材料として用いられるシート状組成物では、従来より放熱性を高めるため例えば数mmから約0.5mmまで薄膜化しており、そのために密着性が劣化し、放熱性が低下する。表面の平滑性が優れ、半導体素子との密着性が良好で放熱性に優れたものが求められている。

③半導体の絶縁封止材料用組成物では、従来より高集積化が進み配線が細くなるにつれ、成形時配線を損傷し易くなっており、それが生じ難いものが求められている。

したがって本発明の課題は前記の種々の要望を解決し得る球状コランダム粒子の製造方法と該球状コランダム粒子を配合した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記した現状に鑑み鋭意研究した結果、球状コランダム粒子の製造方法を改良することにより解決し得ることを見出し本発明を完成するに到った。すなわち、本発明の要旨は、

(1)電融アルミナおよび／または焼結アルミナの粉碎品にハロゲン化合物、硼素化合物、およびアルミナ水和

物のうちの1種または2種以上を添加し、加熱処理し、次いで解砕する球状コランダム粒子の製造方法において、電融アルミナおよび／または焼結アルミナに対するアルミナ水和物添加量がアルミナ換算値で100～300wt%であることを特徴とする単一粒子で最大径35μm以下、平均粒子径5～15μmである球状コランダム粒子の製造方法である。

(2) さらに(1)記載の球状コランダム粒子を、重量比で80～92%含有した高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物とにある。以下本発明について詳述する。

【0007】本発明において出発原料として用いられるアルミナ粗粒は、公知の方法で製造される電融アルミナあるいは焼結アルミナのいずれでも良く、電融あるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度分布は沈降法による平均粒子径が5μmないし35μm、好ましくは10μmないし25μmの範囲のもので最大粒子径は150μmを超えず、好ましくは74μm以下である。平均径が5μm以下の場合は、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるため本発明を適用する必要がない。また、原料の平均径が、35μm以上、あるいは150μmより大きな粒子が増えると、粗粒のカッティングエッジの減少が不十分になるため好ましくない。

【0008】また、粗粒の球状化を促進するために予めアルミナ水和物特に水酸化アルミニウムやアルミナ・ゲルあるいは熱反応性の良い微粒アルミナを電融アルミナあるいは焼結アルミナに混合して加熱処理することが有効であることが見出された。経済的な観点からはパイヤー法水酸化アルミニウム(ギブサイト結晶)が好ましくその平均粒子径10μm以下のものが最適である。本発明者等の観測によるとかかる球状化促進剤は、後述する薬剤と相乗的に粗粒アルミナに作用し、不規則的な鋭いカッティングエッジに選択的に吸収され球状化するという驚くべき現象が認められた。さらに副次的な効果として特に水酸化アルミニウムあるいはアルミナゲルのようなアルミナ水和物を添加することにより、熱処理物の集塊の凝集力が弱くなり、一次粒子への解砕が容易になるという特徴が認められた。

【0009】かかる球状化促進剤の最適添加量は、電融アルミナあるいは焼結アルミナの粉碎品の粒度により異なるが水酸化アルミニウムを添加する場合、100wt%乃至300wt%(アルミナ換算、電融アルミナおよび／または焼結アルミナに対する割合)が好ましい。100wt%以下では、殆ど水酸化アルミニウムが粗粒アルミナに吸収されるため、細粒部を構成するアルミナの比率が小さく、粒度分布が狭いので、ゴム・プラスチックに配合した場合その性能を劣化させる。また300wt%を超えると、吸収されずに残る遊離した微粒アルミナの比率が大きすぎるため、液状組成物の粘度を高めたり、ゴム組成物を硬くする作用があるので好ましくな

い。

【0010】熱処理時に添加する薬剤としては、アルミナの結晶成長促進剤として公知の単独または、併用されたハロゲン化合物、特にNaF、CaF₂のごとき弗素化合物及び／またはMgF₂、Na₃AlF₆、B₂O₃、H₃BO₃、mNa₂O・nB₂O₃、硼弗素化合物などの硼素化合物が良く、特に弗化物と硼素化合物の併用、もしくは硼弗素化合物が好ましい。薬剤の添加量は、加熱温度、炉内の滞留時間、加熱炉の種類により異なるが効果的な添加濃度は全アルミナ分に対して0.1～4.0重量%であることが認められた。加熱炉の種類としては単窯、トンネル窯、ロータリーキルンのような公知の手段でよく、加熱温度は水酸化アルミニウムなどアルミナ水和物がα-アルミナに実質的に添加する温度、すなわち約1150℃以上であれば発明の目的は達成される。

【0011】特に好ましい加熱処理温度範囲は1350℃以上、1550℃以下である。1550℃以上の温度になると、水酸化アルミニウムの共存下で集塊の凝集力が強くなり、一次粒子への解砕が容易に進まなくなる。加熱炉の滞留時間は加熱温度によって異なるが粒径が球状化するためには、30分以上、好ましくは1時間ないし3時間程度の滞留時間が必要である。かかる方法により、製造された球状アルミナ粒子は、二次凝集粒の形態をとるため、公知の粉碎手段、例えばボールミル、振動ミル、ジェット・ミルなどにより、短時間の解砕を経て所望の粒度分布の球状コランダム粒子が得られる。

【0012】本発明で得られた球状アルミナは、実質的には球状の単一粒子からなり、その粒度分布については、最大粒子径は35μmに制御される。これ以上の大きさの粒子が混入するとゴム・プラスチックに充填した場合、液状組成物では保管時等に沈降分離しやすく、シート状組成物では表面の平滑性が劣るため、密着性が劣化し結果として放熱性を低下させることから好ましくない。また、平均粒子径は、5～15μmの範囲になるように管理される。15μmを超えるとコランダム粒子の硬度が硬いため、組成物の成形加工機械の摩耗が激しくなり、絶縁封止剤に用いる組成物では半導体素子の損傷を大きくする。一方、5μm以下では、液状組成物の粘度が高くなり、成形し難くなるので好ましくない。

【0013】さて、かかる球状コランダム粒子を配合する対象ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリフェニレン・サルファイドのような熱可塑性エンジニアリングプラスチックや、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性プラスチック、シリコーンゴムなどのエラストマー等が適している。特に、IC、LSIの封止に用いられているエポキシ樹脂、たとえばフェノール・ノボラック型エポキシ、クレゾール・ノボラック型エポキシやシリコーン樹脂、あるいはヒート・

シンク用途のシリコーン・ゴムが好適のポリマーである。

【0014】上記球状アルミナの充填量の範囲は、重量比で80～90%までが望ましい。80%未満では、 $80 \times 10^{-4} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の熱伝導率が得られず、92%を超えると、配合物の可塑流動性が不足し、成形が困難になるからである。なお配合物中には、本発明の主旨を損なわない範囲で難燃剤、アルミナ以外のフィラー、滑剤、離型剤、着色剤を添加することは自由である。

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。

【実施例】市販の焼結アルミナ粉砕品（昭和電工（株）製SRW-1500F、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ ）1000gに微粒の水酸化アルミ（昭和電工（株）製H-42M、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ ）を3058g（アルミナ換算重量比、200wt%）添加し、さらに無水弗化アルミニウムと、硼酸をそれぞれ60g（全アルミナ分に対する重量比2wt%）を添加しよく混合した後、 1450°C で3時間焼成し、焼成物を得た。これを振動ボールミル（川崎重工業（株）製SM06アルミナボールとアルミナの比率10）にて30分解砕し、得られた解砕物の粒度を測定した。平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ で、 $30 \mu\text{m}$ より大きい粒子は全体の0.03%であった。また、電子顕微鏡写真により形状を観察したが鋭いカッティングエッジはなく球状化していた。この粉砕粉をシリコーンオイル（信越化学工業（株）製KF-96、50cp）100gに対し500gの割合で混合し、オイルコンパウンド（液状組成物）を作成した。表1に示す通りこの時のコンパウンドの粘度は、35poiseであった。また、このコンパウンドをガラス容器に移しかえ、室温で20日保持したが、最下部への沈降は認められなかった。

【0016】【比較例1】実施例と同一の焼結アルミナ1000gに実施例と同一の微粒水酸化アルミニウム510g（アルミナ換算重量比30wt%）を混合し、さらに実施例と同一の薬剤を27gずつ（全アルミナ分に対する重量比2wt%）添加して同様の方法で、焼成、解砕し粉末を得た。この粉末の平均粒子径は $11 \mu\text{m}$ *

*で、 $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子の比率は2.5%であった。電子顕微鏡写真により形状を観察したが、鋭いカッティングエッジはなく球状化していた。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0017】【比較例2】比較例1で得た粉末をさらに30分追加粉砕し粉末を得た。平均粒子径は $7 \mu\text{m}$ で $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子は全体の0.5%であったが、電子顕微鏡写真により形状を観察するとカッティングエッジのある粒子が数多く見られた。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0018】【比較例3】実施例と同一の焼結アルミナ1000gに実施例と同一の微粒水酸化アルミニウム8000g（アルミナ換算重量比520wt%）と実施例と同一の薬剤を125gずつ混合し、同一の条件で焼成、解砕した。粉末の平均粒子径は $3 \mu\text{m}$ で、 $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子は全体の0.02%であった。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0019】【比較例4】比較例1で得た粉末を風力分級機（ターボクウツファイヤー、日清エンジニアリング（株）製）を通し $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子を除く様に運転し粉末を得た。収得率は78%で、得られた粉末の平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ であり、 $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子の比率は、0.01%以下であった。得た粉末を実施例と同様にシリコーンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。

【0020】

【表1】

	コンパウンド粘度 (poise)	沈降が発生するまでの日数
実施例	35	20日以上
比較例1	32	4日
比較例2	105	9日
比較例3	250	20日以上
比較例4	180	20日以上

【0021】

【発明の効果】以上より明らかなように本発明の球状コランダム粒子を配合することにより、液状のゴム・プラスチック組成物の沈降分離問題並びに薄いシート状ゴム

・プラスチック組成物の放熱性低下問題が解消する等、実用性に一段と優れたゴム・プラスチック組成物が得られた。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成7年(1995)10月17日

【公開番号】特開平5-310419

【公開日】平成5年(1993)11月22日

【年通号数】公開特許公報5-3105

【出願番号】特願平4-114986

【国際特許分類第6版】

C01F 7/02 D 9040-4G

C08K 3/22 KAE 7242-4J

7/18 KCL 7242-4J

【手続補正書】

【提出日】平成6年9月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】上記球状アルミナの充填量の範囲は、重量比で80~92%までが望ましい。80%未満では、 $60 \times 10^{-4} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上の熱伝導率が得られず、92%を超えると、配合物の可塑流動性が不足し、成形が困難になるからである。なお配合物中には、本発明の主旨を損なわない範囲で難燃剤、アルミナ以外のフィラー、滑剤、離型剤、着色剤を添加することは自由である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。

【実施例】市販の焼結アルミナ粉碎品(昭和電工(株)製SRW-1500F、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$)1000gに微粒の水酸化アルミ(昭和電工(株)製H-42M、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$)を3058g(アルミナ換算重量比、200wt%)添加し、さらに無水弗化アルミニウムと、硼酸をそれぞれ60g(全アルミナ分に対する重量比2wt%)を添加しよく混合した後、 1450°C

で3時間焼成し、焼成物を得た。これを振動ボールミル(川崎重工業(株)製SM0、6アルミナボールとアルミナの比率10)にて30分分解砕し、得られた解砕物の粒度を測定した。平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ で、 $30 \mu\text{m}$ より大きい粒子は全体の0.03%であった。また、電子顕微鏡写真により形状を観察したが鋭いカッティングエッジはなく球状化していた。この粉碎粉をシリコンオイル(信越化学工業(株)製KF-96、50cst)100gに対し500gの割合で混合し、オイルコンパウンド(液状組成物)を作成した。表1に示す通りこの時のコンパウンドの粘度は、35poiseであった。また、このコンパウンドをガラス容器に移しかえ、室温で20日保持したが、最下部への沈降は認められなかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】[比較例4] 比較例1で得た粉末を風力分級機(ターボクラッシュファイヤー、日清エンジニアリング(株)製)を通し $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子を除く様に運転し粉末を得た。収得率は78%で、得られた粉末の平均粒子径は $8 \mu\text{m}$ であり、 $30 \mu\text{m}$ 以上の粒子の比率は、0.01%以下であった。得た粉末を実施例と同様にシリコンオイルコンパウンドとし、コンパウンドの粘度を測定し、また、ガラス容器に移しかえ室温で放置し、最下部への沈降が発生するまでの日数を測定した。その結果は表1に示す通りである。